

DISPERSING AGENT FOR CEMENT

CO. 115 5,290,869

Publication number: JP5170501

Publication date: 1993-07-09

Inventor: KINOSHITA MITSUO; MIURA YOSHIMASA;
YAMAMOTO TSUNEO

Applicant: TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD

Classification:

- international: C04B24/16; C04B24/26; C08F265/00; C08F265/04;
C08F265/06; C08F265/10; C04B103/40; C04B24/00;
C08F265/00; (IPC1-7): C04B24/26; C08F265/06

- european: C04B24/16; C04B24/26V; C08F265/04

Application number: JP19910355903 19911221

Priority number(s): JP19910355903 19911221

Also published as:



EP0549280 (A1)

US5290869 (A1)

EP0549280 (B1)

Report a data error here

Abstract of JP5170501

PURPOSE: To impart high fluidity to a cement blend, prevent the slump loss after kneading and reduce the drying shrinkage of the resultant hardened body by using a graft copolymer composed of specific four kinds of constituent units. **CONSTITUTION:** The objective dispersing agent for cement comprising a graft copolymer is obtained. This graft copolymer is prepared by copolymerizing respective monomers except a polymer block (Y) and carrying out graft copolymerization of an alpha, beta-unsaturated monomer having amide group in the molecule for forming the polymer block (Y) onto the obtained copolymer having 2000-20000 molecular weight. The resultant graft copolymer is composed of 40-80mol% constituent unit expressed by formula I [R<1> is H or CH₃; M<1> is alkali (alkaline earth) metal or organic amine], 1-30mol% constituent unit expressed by formula II [R<2> and R<3> are same as R<1>; X is CH₂CH₂O, CH₂CH (CH₃)O or CH₂; Y is the polymer block prepared by radical polymerizing the alpha, beta-unsaturated monomer having the amide group in the molecule; (m) is 0-10], 1-20mol% constituent unit expressed by formula III [R<4> is same as R<1>; M<2> is same as M<1>] and 5-30mol% constituent unit expressed by formula IV [R<5> is same as R<1>; R<6> is 1-5C alkyl; (n) is 0-50] and has 0.05-1.0 reduced viscosity.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-170501

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 4 B 24/26

E 2102-4G

// C 0 8 F 265/06

MQM

7142-4J

審査請求 未請求 請求項の数4(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-355903

(22)出願日 平成3年(1991)12月21日

(71)出願人 000210654

竹本油脂株式会社

愛知県蒲郡市港町2番5号

(72)発明者 木之下 光男

愛知県豊川市為当町椎木308番地

(72)発明者 三浦 義雅

愛知県西尾市鶴ヶ池町中屋敷55番地

(72)発明者 山本 常夫

愛知県豊橋市町畑町字町畑1番地の76

(74)代理人 弁理士 入山 宏正

(54)【発明の名称】 セメント用分散剤

(57)【要約】

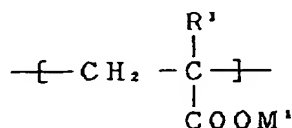
【目的】本発明は、セメント配合物に高い流動性を与え、混練り後のスランブロスを防止し、同時に得られる硬化体の乾燥収縮を低減できる、セメント用分散剤を提供するものである。

【構成】本発明は、分子中にアミド基を有する α 、 β -不飽和単量体をラジカル重合して得られる重合体ブロックをグラフト化した構成単位を含む特定の4種の構成単位で構成されたグラフト共重合体から成ることを特徴としている。

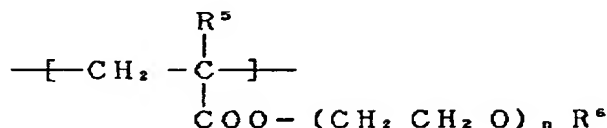
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の式1で示される構成単位、下記の式2で示される構成単位、下記の式3で示される構成単位及び下記の式4で示される構成単位で構成されたグラフト共重合体から成ることを特徴とするセメント用分散剤。

【式1】



【式2】



【式1～式4において、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^5$: H又は CH_3

R^6 : 炭素数1～5のアルキル基

M^1, M^2 : アルカリ金属、アルカリ土類金属又は有機アミン

X : $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ 又は CH_2

Y : 分子中にアミド基を有する α 、 β -不飽和単量体をラジカル重合して得られる重合体ブロック

m : 0～10の整数

n : 0～50の整数】

【請求項2】 式2の Y が(メタ)アクリルアミドをラジカル重合して得られる重合体ブロックである請求項1記載のセメント用分散剤。

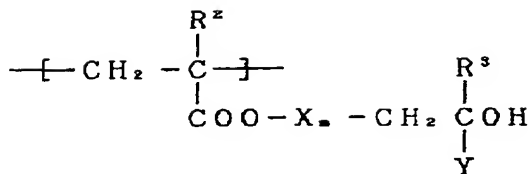
【請求項3】 式2の Y が2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び/又はその塩をラジカル重合して得られる重合体ブロックである請求項1記載のセメント用分散剤。

【請求項4】 グラフト共重合体が、式1で示される構成単位が40～80モル%、式2で示される構成単位が1～30モル%、式3で示される構成単位が1～20モル%及び式4で示される構成単位が5～30モル%の割合で構成されたものである請求項1、2又は3記載のセメント用分散剤。

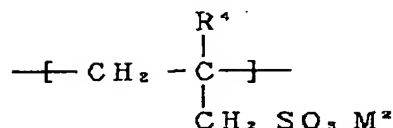
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はセメント用分散剤に関する。モルタルやコンクリート等のセメント配合物にセメント用分散剤が利用されている。該セメント用分散剤はセメント配合物に流動性や減水性等を与えるものである。本発明は、かかるセメント用分散剤であって、セメント配合物に高い流動性を与え、混練り後の経時的な該流動性の低下（以下、スランプロスという）を防止し、



【式3】



【式4】

同時に得られる硬化体の乾燥収縮を低減できるセメント用分散剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、セメント用分散剤として各種の天然又は合成品が使用されている。ところがこれらには一般に、セメント配合物に与える流動性が低く、またスランプロスも大きいという欠点がある。そこで従来、セメント用分散剤として水溶性ビニル共重合体を用いる例が提案されている（特開昭62-78137、特開平1-226757）。ところがこれらの提案には、相応にしてセメント配合物に高い流動性を与え、またスランプロスも小さいという効果を有するが、該効果が依然として不十分で、とりわけ得られる硬化体の乾燥収縮が大きく、その結果、該硬化体にひび割れを生じるという欠点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、従来のセメント用分散剤では、セメント配合物に高い流動性を与えることができず、またスランプロスが大きい点であり、とりわけ得られる硬化体の乾燥収縮が大きい点である。

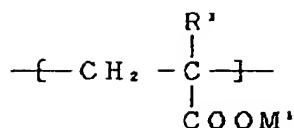
【0004】

【課題を解決するための手段】 しかし本発明者らは、上記の課題を解決するべく鋭意研究した結果、セメント用分散剤として、特定の4種の構成単位で構成されたグラフト共重合体を用いることが正しく好適であることを見出した。

【0005】 すなわち本発明は、下記の式1で示される構成単位、下記の式2で示される構成単位、下記の式3で示される構成単位及び下記の式4で示される構成単位で構成されたグラフト共重合体から成ることを特徴とするセメント用分散剤に係わる。

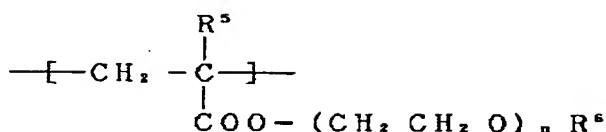
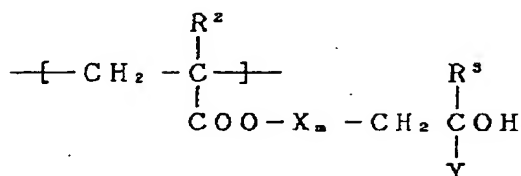
【0006】

【式1】



【0007】

【式2】



【0010】 【式1～式4において、

 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$: H又は CH_3 R^6 : 炭素数1～5のアルキル基 M^1, M^2 : アルカリ金属、アルカリ土類金属又は有機アミン X : $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ 又は CH_2 Y : 分子中にアミド基を有する α 、 β -不飽和単量体をラジカル重合して得られる重合体ブロック m : 0～10の整数 n : 0～50の整数

【0011】 式1で示される構成単位（以下、構成単位Aという）を形成することとなるモノマーとしては、

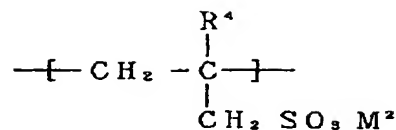
1) (メタ) アクリル酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、2) (メタ) アクリル酸のカルシウム塩、マグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩、3) (メタ) アクリル酸のジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等の有機アミン塩が挙げられる。

【0012】 式2で示される構成単位（以下、構成単位Bという）を形成することとなるモノマーには、それぞれ重合体ブロックYを有する、アルカンジオールモノ

(メタ) アクリレート及びポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレートが包含される。かかるアルカンジオールモノ (メタ) アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノ (メタ) アクリレート等が挙げられ、またポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレートとしては、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポ

【0008】

【式3】



【0009】

【式4】

リプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (エチレン/プロピレン) グリコールモノ (メタ) アクリレート等が挙げられるが、なかでも、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコール (エチレンオキシド付加モル数 $n=2\sim10$) モノメタクリレートが好ましい。

【0013】 構成単位Bの重合体ブロックYを形成するために必要な分子中にアミド基を有する α 、 β -不飽和単量体としては、1) (メタ) アクリルアミド、2) N-メチル (メタ) アクリルアミド、N、N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N-tert-ブチル (メタ) アクリルアミド等のN-アルキル置換 (メタ) アクリルアミド、3) N-メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-エトキシエチル (メタ) アクリルアミド、N-プロトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド等のN-置換 (メタ) アクリルアミド、4) (メタ) アクリルアミドメタンスルホン酸又はその塩、(メタ) アクリルアミドエタンスルホン酸又はその塩、2- (メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸又はその塩等の (メタ) アクリルアミドスルホネート、5) N-ビニルホルムアミド、N-メチル、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド、6) N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチルピロリドン、N-ビニル-5-ブチルピロリドン、N-エチル-3-ビニルピロリドン、N-エチル-5-ビニルピロリドン等のビニル置換ラクタム等が挙げられるが、なかでも、(メタ) アクリルアミド、2- (メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン

酸又はその塩が好ましい。

【0014】式3で示される構成単位(以下、構成単位Cという)を形成することとなるモノマーとしては、

1) (メタ) アリルスルホン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、2) (メタ) アリルスルホン酸のカルシウム塩、マグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩、3) (メタ) アリルスルホン酸のジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等の有機アミン塩が挙げられる。

【0015】式4で示される構成単位(以下、構成単位Dという)を形成することとなるモノマーには、炭素数1~5のアルコキシポリエチレングリコール(メタ) アクリレート及び炭素数1~5のアルキル(メタ) アクリレートが包含される。かかるアルコキシポリエチレングリコール(メタ) アクリレートとしては、メトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、(イソ) プロポキシポリエチレングリコール、ブトキシポリエチレングリコール等のアルコキシポリエチレングリコールと(メタ) アクリル酸とのエステルが挙げられ、またアルキル(メタ) アクリレートとしては、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、(イソ) プロピル(メタ) アクリレート、ブチル(メタ) アクリレート等が挙げられるが、なかでも、アルコキシポリエチレングリコールとメタアクリル酸とのエステル、メチルアクリレートが好ましい。

【0016】本発明におけるグラフト共重合体は以上説明したような構成単位A~Dで構成されたものである。該グラフト共重合体中に占める構成単位A~Dの各割合は特に限定されないが、構成単位A/構成単位B/構成単位C/構成単位D=40~80/1~30/1~20/5~30(モル%)となるようにするのが好ましく、50~75/3~25/3~25/5~30(モル%)となるようにするのが更に好ましい。構成単位A~Dのなかでも、特に構成単位Bが重要である。グラフト共重合体中に、重合体ブロックYを有する構成単位Bを導入することによって、本発明の所望する効果が発現されるからであり、効果の発現の点で、重合体ブロックY/グラフト共重合体=1/100~70/100(重量比)となるようにするのが好ましい。

【0017】次に、本発明におけるグラフト共重合体の製造方法について説明する。該グラフト共重合体は、構成単位A~Dを形成することとなる前記したようなモノマーを用いて公知の共重合反応により得られ、特にその方法を限定するものではないが、先に重合体ブロックYを除く各モノマーを共重合して共重合体を得ておき、しかる後に重合体ブロックYを形成するための分子中にアミド基を有する α 、 β -不飽和単量体を該共重合体へのグラフト重合反応により得る方法が好ましい。また重合方法としては、水又は水と水溶性の有機溶媒との混合溶媒を用いた水系溶液重合によるのが好ましい。

【0018】共重合反応及び共重合体へのグラフト重合反応に用いるラジカル重合開始剤としては、共重合反応及びグラフト重合反応温度下で分解してラジカルを発生するものであれば、その種類を制限するものではないが、水溶性のラジカル開始剤を用いるのが好ましい。かかる水溶性のラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素、2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等が挙げられる。これらは、亜硫酸塩やL-アスコルビン酸の如き還元性物質更にはアミン等と組み合わせ、レッドックス開始剤として用いることもできる。また硝酸第二セリウムアンモニウム、硫酸第二セリウムアンモニウム等の強酸化剤としての第二セリウム塩触媒を用いることができるが、特に重合体ブロックYを共重合体に結合させるグラフト重合反応においては、強酸化剤としての第二セリウム塩触媒を使用することがグラフト重合反応の高収率を得る点で有利である。

【0019】本発明におけるグラフト共重合体の具体的な製造方法の一例を以下に示す。まず、重合体ブロックYを除く各モノマーを水に溶解し、該モノマーを合計量として10~45重量%含む水溶液を調整する。これにラジカル開始剤を加え、窒素ガス雰囲気下に50~70℃で4~6時間共重合反応させて共重合体を得る。次に、得られた共重合体及び分子内にアミド基を有する α 、 β -不飽和単量体を水に溶解した水溶液を調整し、反応液を窒素置換した後、ラジカル開始剤を加え、40~70℃で3~6時間グラフト重合反応を行ないグラフト共重合体を得る。グラフト共重合体の前駆体に相当する、重合体ブロックYを除く共重合体の分子量は数平均分子量で2000~20000(GPC法、プルラン換算)の範囲のものが好ましい。またこれにグラフト重合反応によって重合体ブロックYを結合したグラフト共重合体は、1規定食塩水を溶媒とする1%濃度における還元粘度(20℃)で、0.05~1.0の範囲のものが好ましく、0.10~0.8の範囲のものが更に好ましい。

【0020】本発明に係わるセメント用分散剤は、以上説明したグラフト共重合体からなるものであるが、その使用に際しては、合目的的に他の剤を併用することもできる。かかる他の剤としては、空気連行剤、消泡剤、凝結促進剤、凝結遅延剤、防錆剤、防腐剤、防水剤、強度促進剤等が挙げられる。またその使用方法は、セメント配合物の調製時に練り混ぜ水と一緒に添加する方法、混練り後のセメント配合物に後添加する方法等、いずれでもよい。本発明に係わるセメント用分散剤は、セメントに対し、固形分換算で、通常0.01~2.0重量%、好ましくは0.05~1.0重量%の割合で使用される。使用量が少な過ぎると、分散流動性が低下し、またスランブロス防止効果も低下する傾向を示し、同時に乾燥収縮低減効果も低下する傾向を示す。逆に使用量が多

すぎると、凝結遅延が大きくなって硬化不良を引き起こす傾向を示し、また材料分離を引き起こして均質な硬化体を得難くなる傾向を示す。

【0021】本発明に係わるセメント用分散剤は、各種ポルトランドセメント、フライアッシュセメント、高炉セメント、シリカセメント、各種混合セメント等を用いて調製されるコンクリートやモルタルに適用することができる。以下、本発明の構成及び効果をより具体的に示するため、実施例等を挙げるが、本発明が該実施例に限定されるというものではない。

【0022】

【実施例】

試験区分1（グラフト共重合体の製造）

下記のようにグラフト共重合体（G-1～G-10）を製造した。その内容を表1及び表2にまとめて示した。

・グラフト共重合体（G-1）の製造

メタクリル酸66部（重量部、以下同じ）、ヒドロキシエチルメタクリレート19部、メタリルスルホン酸ナトリウム22部、メトキシポリエチレングリコール（エチレンオキサイド付加モル数 $n=23$ ）モノメタクリレート273部及び水500部を反応容器に仕込み、水酸化ナトリウムの48%（重量%、以下同じ）水溶液64部を投入して中和し、均一に溶解した後、雰囲気窒素置換した。反応系の温度を温水浴にて60℃に保ち、過硫酸アンモニウムの15%水溶液50部を投入して重合を開始し、5時間、重合反応を継続して、共重合体（数平均分子量7000、GPC法、プルラン換算、以下同

じ）を得た。

【0023】上記で得た共重合体3000部、水350部及びアクリルアミド80部を別の反応容器に仕込み、均一に溶解した後、雰囲気窒素置換した。反応系の温度を温水浴にて55℃に保ち、硝酸第二セリウムアンモニウム溶液20部（1規定硝酸において1/10モルのセリウムイオン）を投入して、グラフト重合反応を行なった。生成物をエバポレータで濃縮した後、アセトン／酢酸エチルの混合溶媒中に沈澱精製して乾燥し、グラフト共重合体（G-1）を得た。

【0024】グラフト共重合体（G-1）を分析したところ、カルボキシル価62、窒素含有量8.9%、イオン含有量0.59%、還元粘度（1%濃度、20℃、1NのNaCl水溶液中）は0.35であった。この結果より、グラフト共重合体（G-1）は、メタクリル酸ナトリウム／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／メタリルスルホン酸ナトリウム／メトキシポリエチレングリコール（ $n=23$ ）メタクリレート＝60/12/10/18（モル比）で構成されたグラフト重合前の共重合体に重合体ブロックとしてポリアクリルアミドが結合したもので、ポリアクリルアミド／グラフト重合前の共重合体＝82/100（重量比）の比率からなるものであった。同様にして、グラフト共重合体（G-2～G-10）を得た。

【0025】

【表1】

グラフト 共重合体 の種類	グラフト重合前の共重合体の組成(モル%)										
	構成単位A 相当			構成単位B 相当			構成単位C 相当		構成単位D 相当		
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
G-1	60		12				10		18		
G-2	60		12				10		18		
G-3	60		12				10		18		
G-4	65			5			15		15		
G-5	60			5			10			25	
G-6	60		10				10		10		10
G-7		50	25					10		15	
G-8		60				5	17		18		
G-9		70		10			3			17	
G-10	75				10		8				7

【0026】

【表2】

グラフト 共重合体 の種類	グラフト 重合前の 共重合体 の分子量	グラフト重合した 重合体ブロックY の組成(モル%)			比率(重量比)	* 1
		p	q	r		
G-1	6000	100			82/100	0.25
G-2	6000	100			25/100	0.20
G-3	6000	100			150/100	0.60
G-4	4000	100			43/100	0.18
G-5	7000		100		43/100	0.30
G-6	7000	50		50	82/100	0.26
G-7	12000	100			25/100	0.47
G-8	2500		100		186/100	0.75
G-9	18000			100	11/100	0.38
G-10	8000		100		43/100	0.33

【0027】表1及び表2において、

構成単位B相当：前記の式2においてYが水素の場合に相当

比率：グラフト重合した重合体ブロックY/グラフト重合前の共重合体（重量比）

* 1：1Nの食塩水を溶媒とする1%濃度におけるグラフト共重合体の還元粘度（20℃）

a：メタクリル酸ナトリウム

b：アクリル酸ナトリウム

c：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

d：ポリエチレングリコール（n=9）モノメタクリレート

e：ヒドロキシプロピルメタクリレート

f：1，4-ブタンジオールモノメタクリレート

g：メタリルスルホン酸ナトリウム

h：アリルスルホン酸ナトリウム

i：メトキシポリエチレングリコール（n=23）メタクリレート

j：メトキシポリエチレングリコール（n=9）メタクリレート

k：アクリル酸メチル

p：アクリルアミド

q：メタクリルアミド

r：2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム

【0028】試験区分2（コンクリート試験）

下記の配合条件でコンクリートを調製し、該コンクリートについて下記の方法でスランプ、空気量、ブリージング水量、凝結時間、圧縮強度、乾燥収縮率を測定した。その結果を表3及び表4にまとめて示した。

・配合条件

普通ポルトランドセメント（小野田社製普通ポルトランドセメントと住友社製普通ポルトランドセメントとの等量混合物）を300kg/m³、細骨材（大井川水系砂、比重2.62、粗粒率2.61）を883kg/m³、粗骨材（岡崎産碎石、比重2.65）を951kg/m³（細骨剤率47%）、また単位水量を169kg/m³（水/セメント比=56%）とした。セメント用分散剤は、各例いずれも、目標スランプ値が18cmとなるように、セメントに対し固形分換算で0.6以下の範囲で添加した。空気量の調節は、各例いずれも、目標空気量が4~6%となるように、空気量調節剤を用いて行なった。

【0029】・方法

セメント分散剤は練り混ぜ水の一部として使用し、全材料（練り混ぜ量35リットル）を前記の配合条件下に60リットルの可傾式ミキサーに投入して、28r.p.m.×3分間、練り混ぜを行ない、均一状態とした。練り上がり直後にサンプリングして、そのスランプ及び空気量を20℃×80%RHの調湿下に測定した。引き続き、28r.p.m.×60~90分間練り混ぜ、同様にそのスランプ及び空気量を測定した。また練り上がり直後にサンプリングしたコンクリートについて、20℃におけるブリージング水量及び凝結時間を、更に材令28日における圧縮強度を、そして材令28日及び91日における乾燥収縮率を測定した。尚、スランプ、空気量、ブリージング水量、凝結時間、圧縮強度、乾燥収縮率の測定はそれぞれ、JIS-A1101、JIS-A1128、JIS-A1123、JIS-A6204、JIS-A1108、JIS-A1129に準拠して行なった。

【0030】

【表3】

区 分	セメント分散剤		直 後		60分後		90分後	
	種 類	添加量 (重量%)	スランブ (cm)	空気量 (%)	スランブ (cm)	空気量 (%)	スランブ (cm)	空気量 (%)
実施例	1 G-1	0.13	18.8	4.7	18.5	4.5	18.0	4.3
	2 G-2	0.12	18.6	4.5	17.8	4.2	17.2	4.2
	3 G-3	0.25	19.0	4.3	18.1	4.0	17.7	3.8
	4 G-4	0.12	18.5	4.8	17.9	4.3	17.6	4.1
	5 G-5	0.20	18.3	4.6	17.2	4.4	16.7	3.9
	6 G-6	0.14	18.9	4.5	18.5	4.5	18.3	4.4
	7 G-7	0.25	18.0	4.0	17.0	4.5	16.8	4.4
	8 G-8	0.21	18.5	4.9	18.1	4.7	17.9	4.5
	9 G-9	0.23	18.6	4.6	17.7	4.5	17.1	4.2
	10 G-10	0.29	18.9	4.7	16.9	4.3	16.6	4.0
比較例	1 R-1	0.14	18.4	4.6	16.1	4.1	14.5	3.8
	2 R-2	0.19	18.8	4.8	15.5	4.3	14.0	4.0
	3 R-3	0.32	18.7	4.8	10.1	4.1	8.2	3.7
	4 R-4	0.37	18.3	4.5	12.5	4.2	10.0	3.9
	5 *2	*3	18.6	4.2	12.7	4.0	9.7	3.6

【0031】

【表4】

区 分	スランブブリージング		凝結時間 (分)		圧縮強度 (kgf/cm ²)	乾燥収縮率 (×10 ⁻⁴)		
	残 存 率 (%)	水 量 (cm ³ /cm ²)	始発	終結		28日	91日	
実施例	1	96	0.08	430	540	371	2.82	4.85
	2	92	0.21	420	515	378	3.20	5.73
	3	93	0.03	480	600	355	2.60	4.56
	4	95	0.15	410	510	380	3.05	5.60
	5	91	0.13	470	585	375	3.10	5.75
	6	97	0.05	415	530	383	2.76	4.80
	7	90	0.28	450	570	359	3.50	5.92
	8	97	0.03	440	585	367	2.68	4.70
	9	92	0.30	435	550	365	3.60	5.99
	10	88	0.23	495	610	358	3.40	5.88
比較例	1	79	0.45	420	525	370	5.23	8.22
	2	74	0.56	440	590	365	5.01	8.05
	3	44	0.40	405	500	372	5.83	8.91
	4	55	0.49	510	660	353	6.02	9.15
	5	52	0.38	525	680	358	4.83	6.72

【0032】表3及び表4において、
 添加量：セメントに対する固形分換算値
 スランブ残存率：(90分後のスランブ/直後のスランブ)×100
 G-1～G-10：試験区分1で製造したグラフト共重合体の種類
 R-1：メタクリル酸ナトリウム/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メタリルスルホン酸ナトリウム/メトキシポリエチレングリコール (n=23) メタクリレ

ート=60/12/10/18 (モル比) からなる共重合体 (数平均分子量6000)
 R-2：メタクリル酸ナトリウム/ポリエチレングリコール (n=9) モノメタクリレート/メタリルスルホン酸ナトリウム/メトキシポリエチレングリコール (n=9) メタクリレート=60/5/10/25 (モル比) からなる共重合体 (数平均分子量7000)
 R-3：ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩
 R-4：リグニンスルホン酸塩

*2 : R-4 / メトキシポリエチレングリコール (n = 3)

*3 : 0.38 / 1.50

【0033】

【発明の効果】既に明らかなように、以上説明した本発明には、セメント配合物に高い流動性を与え、混練り後のスランプロスを防止し、同時に得られる硬化体の乾燥収縮を低減できるという効果がある。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第1区分
 【発行日】平成6年(1994)10月21日

【公開番号】特開平5-170501✓
 【公開日】平成5年(1993)7月9日
 【年通号数】公開特許公報5-1706
 【出願番号】特願平3-355903
 【国際特許分類第5版】

C04B 24/26 E 2102-4G
 // C08F 265/06 MQM 7308-4J

【手続補正書】

【提出日】平成6年1月31日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】従来、セメント用分散剤として各種の天然又は合成品が使用されている。ところがこれらには一般に、セメント配合物に与える流動性が低く、またスランプロスも大きいという欠点がある。そこで従来、セメント用分散剤として水溶性ビニル共重合体を用いる例が提案されている(特開昭62-78137、特開平1-226757、USP4692173、USP4960465、USP5028271)。ところがこれらの提案には、相応にしてセメント配合物に高い流動性を与え、またスランプロスも小さいという効果を有するが、該効果が依然として不充分で、とりわけ得られる硬化体の乾燥収縮が大きく、その結果、該硬化体にひび割れを生じるという欠点がある。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明におけるグラフト共重合体は以上説明したような構成単位A～Dで構成されたものである。該グラフト共重合体中に占める構成単位A～Dの各割合は特に限定されないが、構成単位A/構成単位B/構成単位C/構成単位D=40～80/1～30/1～20/5～30(モル%)となるようにするのが好ましく、50～75/3～25/3～25/5～30(モル%)となるようにするのが更に好ましい。構成単位A～Dのなかでも、特に構成単位Bが重要である。グラフト共重合体中に、重合体ブロックYを有する構成単位Bを導入することによって、本発明の所望する効果が発現されるからであり、効果の発現の点で、重合体ブロックY/グ

ラフト共重合体=1/100～200/100(重量比)となるようにするのが好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】上記で得た共重合体300部、水350部及びアクリルアミド80部を別の反応容器に仕込み、均一に溶解した後、雰囲気を窒素置換した。反応系の温度を温水浴にて55℃に保ち、硝酸第二セリウムアンモニウム溶液20部(1規定硝酸において1/10モルのセリウムイオン)を投入して、グラフト重合反応を行なった。生成物をエバポレータで濃縮した後、アセトン/酢酸エチルの混合溶媒中に沈澱精製して乾燥し、グラフト共重合体(G-1)を得た。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【表1】

グラフト 共重合体 の種類	グラフト重合前の共重合体の組成(モル%)										
	構成単位A		構成単位B				構成単位C		構成単位D		
	相当	相当	相当	相当	相当	相当	相当	相当	相当	相当	相当
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
G-1	60		12				10		18		
G-2	60		12				10		18		
G-3	60		12				10		18		
G-4	65			5			15		15		
G-5	60			5			10			25	
G-6	60		10				10		10		10
G-7		50	25					10		15	
G-8		60				5	17		18		
G-9		70		10			3			17	
G-10	75				10		8				7